

---

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

---

(11)Publication number : 61-294756

(43)Date of publication of application : 25.12.1986

---

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

---

(21)Application number : 60-136560

(71)Applicant : SONY EBAREDEI KK

(22)Date of filing : 22.06.1985

(72)Inventor : NAGAURA TORU

AIDA TAKAYUKI

---

## (54) ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To decrease initial impedance and suppress increase in internal resistance after storage by forming an aluminum thin film on the surface, facing anode, of a separator placed between an anode and a cathode.

**CONSTITUTION:** Li is used as negative active material and MnO<sub>2</sub> or (CF)<sub>n</sub> is used as positive active material. A separator comprising polypropylene nonwoven fabric impregnated with organic electrolyte is placed between negative and positive active materials. An aluminum thin film is formed on the surface, facing the active material, of the separator by vacuum thin film forming technique such as vacuum vapor deposition, sputtering, or ion plating. The thickness of the aluminum thin film is preferable to limit to 0.02~5μm.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑤日本国特許庁(JP)

⑥特許出願公告

⑦特許公報(B2) 平5-88506

⑧Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑨公告 平成5年(1993)12月22日

H 01 M 2/16  
/ H 01 M 4/08

L  
X

発明の図 1 (全3頁)

⑩発明の名称 有機電解質電池

⑪特 願 昭60-136580

⑫公 開 昭61-294756

⑬出 願 昭60(1985)6月22日

⑭昭61(1986)12月25日

⑮発 明 者 永 瀬 亨 福島県郡山市日和町高倉字下杉下1-1 ソニー・エバ  
レディ株式会社郡山工場内

⑯発 明 者 会 田 孝 行 福島県郡山市日和町高倉字下杉下1-1 ソニー・エバ  
レディ株式会社郡山工場内

⑰出 願 人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑱代 理 人 弁理士 小 池 晃 外1名

⑲審 査 官 本 原 貞 男

⑳参 考 文 献 特開 昭58-209862(JP, A) 特開 昭53-75434(JP, A)

1

①特許請求の範囲

1 Liを主体とする陰極と、陽極と、上記陰極と  
対接する面にAl薄膜を真空薄膜形成技術により  
形成したセパレータと、有機電解液とからなる有  
機電解質電池。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、陰極にLiを用い、電解液に電解質を  
溶かした有機溶媒を用いた、いわゆる有機電解質  
電池に関するものであり、詳細には、この種の電  
池の内部抵抗の改善に関するものである。

(発明の概要)

本発明は、陰極にLiを用い、電解液に電解質を  
溶かした有機溶媒を用いた有機電解質電池におい  
て、

陰極と対接する面にAl薄膜を真空薄膜形成技  
術により形成したセパレータを用いることによ  
り、

電池の設計変更することなく、初期インピーダ  
ンスを低下し、保存後の内部インピーダンスの上  
昇を抑えようとするものである。

(従来技術)

電気陰性度の大きい金属リチウムを負極活物質  
として使用し、陽極に二酸化マンガンやフッ化炭

2

素を活物質とした有機電解質電池は、上記金属リ  
チウムの電極電位が極めて低いので約3Vと高い  
電池電圧を示すとともに、上記金属リチウムの単  
位重量当りの電気容量が大きいのでエネルギー密  
5 度の高い電池の一つとして知られている。そし  
て、この種の電池では、電解液に有機溶媒、例え  
ばプロピレンカーボネートに過塩素酸リチウム等  
の電解質を溶かしたものが使われ、この電解液中  
では金属リチウムも陽極活物質も極めて安定なた  
め、長期保存によっても電池容量の低下がなく、  
保存性の点でも非常に良好なものとなっている。

したがって、近年、この有機電解質電池は、長  
期信頼性を必要とする電子ウオッチやICメモリ  
のバックアップ電源として用途が広がっており、  
15 ところ、上述の電池においては、従来、放電  
とともに電池の内部抵抗が増加し、さらに、高温  
での保存によっても同様に電池の内部抵抗が大き  
くなるという欠点があり、その改善が大きな課題  
となっている。上記電池の内部抵抗の増加は、電  
池の有効利用の妨げになり、例えば時計等に使用  
した場合、内部抵抗による電圧低下から、時計駆  
動電圧が低下し、時計が動かなくなったり、液晶  
表示が点灯しなくなる等の不具合を生じる。

このような内部抵抗の増加の原因としては、先ず第一に、一般に有機電解液中で金属リチウムは、安定であるが非常に活性であるので、放電進行とともに、あるいは高温下での保存中に、徐々に有機電解液と反応し、その表面に不活性な化合物被膜が生成することが考えられる。

この場合、反応量は電池の容量の点ではほとんど影響のない程度のものであるが、生成したリチウム表面の被膜はリチウムのアノード反応を大きく妨げる。このため、電池の内部抵抗の増加をもたらす。

そこで、このような欠点を解消するために、例えば米国特許第4002482号公報や米国特許第4056885号公報には、リチウム・アルミニウム合金を使用することが提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上述のリチウム・アルミニウム合金を使用する場合には、この合金が陰極活物質ではないために、所定の容量を確保するためには電池サイズの変更等の設計変更を余儀なくされ、また、複雑な構造の電池に適用するのは難しかった。

本発明はかかる実情に鑑み提案されたものであつて、従来の構造に対して設計変更がほとんど必要なく、内部抵抗の上昇が少なく電池電圧が安定な有機電解質電池を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、陰極と陽極の間に介在されるセパレータにアルミニウムの薄膜を形成することがインピーダンス特性改善に効果があることを見出し本発明を完成するに至つたものであつて、Liを主体とする陰極と、陽極と、上記陰極と対接する面にAl薄膜を真空薄膜形成技術により形成したセパレータと、有機電解液とからなることを特徴とするものである。

本発明の有機電解質電池において、陰極の活物質としてはLiが使用され、陽極の活物質としては二酸化マンガン $MnO_2$ やフッ化炭素 $(CF)_n$ 等のような通常この種の電池の活物質として使用されるものが使用される。

また、これら陰極活物質と陽極活物質との間には、ポリプロピレンの不織布等からなり有機電解液が含浸されるセパレータが配設される。

上記セパレータに含浸される有機電解液として

は、一般に、炭酸プロピレン、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン等の単独もしくは2種以上の混合溶媒に、過塩素酸リチウムまたはホフフ化リチウム等の電解質を溶解させたもの等が使用される。

一方、上記セパレータの陰極活物質との対接面には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンレーティング法等の真空薄膜形成技術によりAlの薄膜が被着形成されている。

このAl薄膜の膜厚としては、 $0.02 \sim 5 \mu m$ の範囲内であることが好ましい。膜厚が $0.02 \mu m$ 未満では膜にピンホールが生じ均一な膜とならず、所定の効果を得ることが難しくなる。逆に膜厚が $5 \mu m$ を超えると、真空薄膜形成技術で形成するには時間がかかり、生産性や製造コストの点で問題が生ずる。

〔作用〕

このように、セパレータの陰極との対接面にAl薄膜を形成することにより、陰極表面の不活性化が防止される。

また、上記Al薄膜は、セパレータへの熱衝撃を緩和する役割も果たす。例えば、いわゆるコイン型の有機電解質電池にタブ端子をスポット溶接により溶接しようとする、従来の有機電解質電池では、Liの融点が $183^\circ C$ と低いことから、このLiが溶けてメツシユ状のセパレータ中にしみ込む虞れがあつた。これに対して、本発明の有機電解質電池では、セパレータに被着されるAlの融点がおよそ $660^\circ C$ 程度であることから、このAl薄膜が溶けてセパレータ中にしみ込むことはなく、熱衝撃が緩和される。

〔実施例〕

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

市販の電解二酸化マンガン $300^\circ C$ で約5時間熱処理したものを88.9重量部に、9.3重量部のグラフアイトを加え、さらに1.8重量部のポリテトラフルオロエチレンをバインダとして加えて陽極ミックスとし、これを直径 $15.5 mm$ 、重量 $0.655 g$ の陽極ベレット1を作製した。

次に、厚さ $0.4 mm$ のリチウム箔2を直径 $15.5 mm$

5

に打ち抜き、アノードカップ3に貼り付けリチウム陰極を形成した。

さらに、このリチウム陰極上にAl薄膜4を真空蒸着法により被着したセパレータ5を置き、ポリプロピレンのガスケット6をはめこみ、電解液として1Mol/lのLiClO<sub>4</sub>を溶解したプロピレンカーボネートを注入し、先の隔壁ペレット1を入れてカソードカン7をかぶせ、シールして第1図に示すような有機電解質電池を組み立てた。なお、上記セパレータ5には、厚さ300 $\mu$ mのポリプロピレン不織布を使用した。

上述の方法に従い、セパレータ5に被着形成されるAl薄膜4の膜厚を0.02 $\mu$ m、0.2 $\mu$ m、2.0 $\mu$ mとして有機電解質電池を組み立て、それぞれ試料1、試料2、試料3とした。

これら各試料を温度20℃、60℃、71℃の恒温槽に貯蔵し、30日後のインピーダンスの変化を調べた。なお、インピーダンスは交流、1KHzの条件で測定し、10サンプルの平均値とした。また、比較のために、セパレータにAl薄膜を設けないで有機電解質電池を作製し、これを比較例1として同様にインピーダンスの変化を調べた。結果を第1表に示す。

第 1 表

	インピーダンス( $\Omega$ )			
	製造後1日	20℃30日後	60℃30日後	71℃30日後
比較例1	6.2	5.7	9.9	13.0
試料 1	5.4	5.2	8.5	11.7
試料 2	4.9	4.7	7.1	10.0
試料 3	4.2	4.0	4.5	5.6

この第1表より、Al薄膜を形成することによりインピーダンスの増加が抑制され、特にこのAl薄膜の膜厚を2.0 $\mu$ mとしたときに効果が大きいことがわかる。

## 実施例 2

次に、本発明を、いわゆる漏れ式の有機電解質電池に適用した実施例について説明する。

漏れ式電池の電極は、第2図および第3図に示すように、集電用リーフ11、リチウムシート負極12及びこのリチウムシート負極12の両面に圧着したポリプロピレンの不織布からなるセパ

6

ータ13によつて構成されている。

そして、本実施例では、このポリプロピレンのセパレータ13のリチウムシート負極12との対称面に、Al薄膜14が形成されている。なお、本実施例では、このAl薄膜14は真空蒸着法によりリチウムシート負極12のサイズに合わせてマスキングを行い、その膜厚は2.0 $\mu$ mとした。

このように構成される電極を用い、第4図および第5図に示すように、上記集電用リーフ11を中心にして両に隔壁活物質15を充填して巻き込み、カソードカン18に入れた後、ガスケット17を介してアノードカン18により封入し、漏れ型有機電解質電池を作製し試料4とした。このように、本発明は漏れ式電池のような複雑な構造の電池にも何ら設計変更することなく適用できる。

この試料4を温度20℃、60℃、71℃の恒温槽に貯蔵し、30日後のインピーダンスの変化を調べた。なお、インピーダンスは交流、1KHzの条件で測定し、10サンプルの平均値とした。また、比較のために、セパレータにAl薄膜を設けないで漏れ型有機電解質電池を作製し、これを比較例2として同様にインピーダンスの変化を調べた。結果を第2表に示す。

第 2 表

	インピーダンス( $\Omega$ )			
	製造後1日	20℃30日後	60℃30日後	71℃30日後
比較例2	6.4	7.6	8.4	17.6
試料 4	3.8	4.0	4.8	8.2

この第2表からも、Al薄膜の形成がインピーダンスの低下に効果のあることが明らかである。

## 実施例 3

フッ化炭素(CF<sub>3</sub>)<sub>70</sub>重量部、グラファイト10重量部、ポリテトラフルオロエチレン20重量部からなる混合物を隔壁マックスとし、これを直径15.5mm、重量0.655gの隔壁ペレットに加工した。

次に、厚さ0.4mmのリチウム箔を直径15.5mmに打ち抜き、アノードカップに貼り付けリチウム陰極を形成した。

さらに、このリチウム陰極上に膜厚0.2 $\mu$ mのAl薄膜を真空蒸着法により被着したセパレータを置き、ポリプロピレンのガスケットをはめこみ、電

解液として1Mol/lの順弗化リチウムを溶解した  
 ブロピレンカーボネート・1、2-ジメトキシ  
 エタン混合溶媒（容量比1:1）を注入し、先の  
 陽極ペレットを入れてカソードカンをかぶせ、シ  
 ールして先の実施例1と同様に第1図に示すよう  
 な有機電解質電池を組み立て試料5とした。な  
 お、上記セパレータには、厚さ300 $\mu$ mのポリプロ  
 ピレン不織布を使用した。

この試料を温度20℃および60℃の恒温槽に貯蔵  
 し、30日後のインピーダンスの変化を調べた。な  
 お、インピーダンスは交流、1KHzの条件で測定  
 し、10サンプルの平均値とした。また、比較のた  
 めに、セパレータにAl薄膜を設けずに有機電  
 解質電池を作製し、これを比較例3として同様に  
 インピーダンスの変化を調べた。結果を第3表に  
 示す。

第 3 表

	インピーダンス( $\Omega$ )		
	製造後1 日	20℃30日 後	60℃30日 後
比較例3	11.8	12.5	16.8
試料 5	10.9	11.2	12.2

この第3表より、陽極活性物質にフッ化炭素を用  
 いた有機電解質電池においても、Al薄膜の形成  
 がインピーダンス増加抑制に有効であることがわ  
 かる。

〔発明の効果〕

以上の説明からも明らかなように、本発明の有  
 機電解質電池においては、陰極(LI)と陽極の間  
 に設けられるセパレータの陰極との対接面にAl  
 薄膜を形成しているもので、初期インピーダンスが  
 低下し、保存後の内部インピーダンスの上昇も抑  
 えられる。

また、上記Al薄膜の形成による電池の設計変  
 更は必要なく容易に製作変更することができ、他  
 の性能面で従来のものに比べて劣るところもな  
 い。

さらに、本発明は、例えば巻巻式有機電解質電  
 池等のような構造の複雑な電池にでも容易に適用  
 することができる。

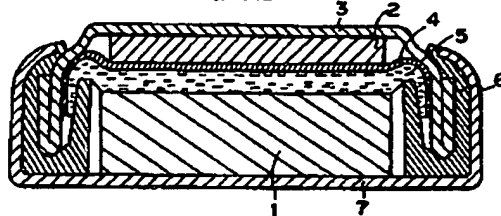
あるいはタブ端子をスポット溶接する必要があ  
 る場合等には、上記Al薄膜がセパレータへの熱  
 衝撃を緩和するという効果もある。

図面の簡単な説明

第1図は本発明をコイン型の有機電解質電池に  
 適用した一実施例を示す断面図である。第2図は  
 本発明を巻巻式の有機電解質電池に適用した場合  
 の電極の構成を一部切り欠いて示す展開図、第3  
 図は第2図A-A線における断面図、第4図は本  
 発明を適用した巻巻式の有機電解質電池の一部破  
 断断面図、第5図は第4図B-B線における断面  
 図である。

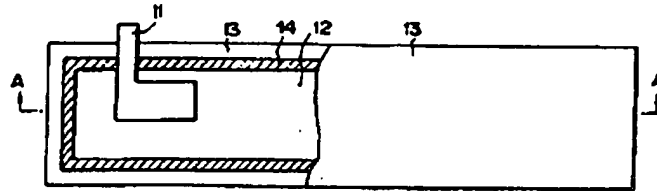
1……陽極ペレット(陽極)、2……リチウム  
 箔(陰極)、12……リチウムシート負極(陰  
 極)、15……陽極活性物質(陽極)、6、13……  
 セパレータ、4、14……Al薄膜。

第1図



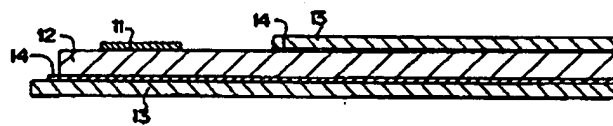
- 1……陽極ペレット  
 2……リチウム箔  
 4……Al薄膜  
 5……セパレータ

第2図

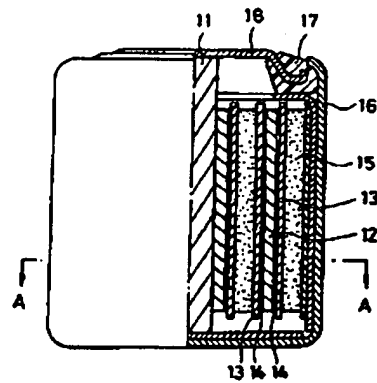


- 12 ... リチウムレド電極  
13 ... セパレータ  
14 ... Al 箔層

第3図



第4図



- 12 ... リチウムレド電極  
13 ... セパレータ  
14 ... Al 箔層  
15 ... 陽極活物質

第5図

